

探讨分析影响水样中总磷保存期的因素

董利娣, 孙丹

(慈溪市环境监测站, 浙江慈溪 315300)

摘要:水样中的总磷,在现场已酸化至 $\text{pH} \leq 2$ 的前提下,规定的保存期也只有 24 h,实际工作中,受中途运输、送检样品数量等因素影响,在样品采集后,监测人员常常无法确保能在保存期内及时完成监测工作,针对这一情况,笔者采用总磷标准分析方法《钼酸铵分光光度法》GB/T 11893-1989,通过用一系列比对试验,发现保存温度、采样容器等对水样中的总磷保存期有一定的影响,在适当的条件下,某些水样可以延长保存期。

关键词:水样总磷;保存条件;影响因素;保存期延长

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2011)04-0059-03

总磷是衡量湖泊、水库、河道水质富营养化状态的重要指标,是常规环境监测中的必测项目,而其浓度高低又是判断富营养化程度的因子之一。在《水和废水监测分析方法》^[1]第四版中样品的采集与保存规定在现场已酸化至 $\text{pH} \leq 2$ 的前提下,总磷的保存期不超过 24 h,也就是说在 24 h 内必须完成当天所采集样品的监测。但在实际工作中,受运输距离、样品数量等影响,采集的样品无法确保能在保存期内完成监测,如笔者工作所在地是家电、金属配件生产之乡,磷化表面处理加工企业众多,并且这些企业的处理能力不一,监测中常常出现由于浓度过高或过低需要重新监测等,从而导致不能保证在保存期内完成监测任务,这给我们环保管理部门带来了一定压力,因此分析控制哪些因素能延长总磷的保存期就显得很有必要。笔者通过一系列试验比对,发现保存温度、采样容器等对水样中的总磷保存期有一定的影响,在适当的条件下,某些水样可以延长保存期。实验结果仅供大家探讨。

1 试验部分

1.1 总磷的分析方法

《钼酸铵分光光度法》GB/T 11893-1989^[2]

1.2 适用范围

地表水、污水和工业废水

1.3 方法原理

在中性条件下用过硫酸钾(或硝酸-高氯酸)使试样消解,将所含磷全部氧化为正磷酸盐。在酸性介质中,正磷酸盐与钼酸盐反应,在锑盐存在下生成磷钼杂多酸后,立即被抗坏血酸还原,生成蓝色的络合物。

1.4 主要仪器和试剂

772 S 分光光度计;医用手提式蒸气消毒压力锅(1.1-1.4kg/cm³);50 ml 具塞(磨口)刻度管。

过硫酸钾:50 g/l;抗坏血酸:100 g/l;钼酸盐溶液:溶解 13 g 钼酸铵于 100 ml 水中。溶解 0.35 g 酒石酸锑钾于 100 ml 水中。在不断搅拌下把钼酸铵溶液徐徐加到 300 ml 硫酸(1:1)中,家酒石酸锑钾溶液混合均匀。

磷标准使用溶液:取浓度为 500 mg/l (编号 GSB07-1270-2000)磷标准溶液 20 ml 至 1 000 ml 容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度并摇匀,1.00ml 此标准溶液含 50.0 μg 磷。将 10.0 mL 的磷标准溶液(50 mg/l)转移至 250 mL 容量瓶中,用水稀释至标线并混匀。1.00 mL 此标准溶液含 2.0 μg 磷。

1.5 总磷的保存方法

《钼酸铵分光光度法》GB/T 11893-1989 是分析总磷的国标方法即《水和废水监测分析方法》第四版,在其中规定水样中总磷的保存方法:采用容器为玻璃瓶或聚乙烯瓶;保存剂为盐酸或硫酸 $\text{pH} \leq 2$;保存期为 24 h。

1.6 常规试验方法

取 25 ml 水样于具塞刻度管中(取时应仔细摇匀,以得到溶解部分和悬浮部分均具有代表性的试样),加 4 ml 过硫酸钾,拧紧盖子,摇匀,用小块布和线将玻璃塞扎紧放置于医用手提式蒸气消毒压力锅中加热,待温度达到 120 ℃时保持 30 min 后停止加热。自然冷却,发色,摇匀,放置 15 min,用 30 mm 比色皿以蒸馏水做参比,在 700 nm 的波长下进行比色,绘制标准曲线,求出样品浓度。

2 试验结果与讨论

2.1 保存温度对保存期的影响

标准使用液、质控和样品分别保存在 5 ℃和

表 1 5℃保存温度标准曲线、质控、样品相应的吸光度值

标准加入量/ μg	保存时间							质控 203933 25ml	含铁磷化 废水 25ml	浒山潮塘江 水样 25ml	
	0	1.00	2.00	6.00	10.00	20.00	30.00				
吸光度值	1 天	0	0.029	0.060	0.182	0.300	0.602	0.908	0.315	0.455	0.081
	15 天	0	0.028	0.061	0.185	0.301	0.605	0.910	0.314	0.456	0.082
	30 天	0	0.027	0.059	0.186	0.302	0.608	0.911	0.318	0.458	0.083

表 2 5℃保存温度的标准曲线对应值和试验结果

	标准曲线对应值			试验结果		
	截距(a)	斜率(b)	相关系数(r)	质控(0.425±0.021)/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	含铁磷化废水/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	浒山潮塘江水样/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
1 天	-0.0 008	0.0 302	0.9 999	0.418	0.604	0.108
15 天	-0.0 003	0.0 303	0.9 999	0.415	0.602	0.109
30 天	-0.0 008	0.0 304	0.9 999	0.419	0.604	0.110

标准物质加入量相同的情况下,1 d 与 30 d 比较,吸光度值最大相差 0.003,吸光度值波动不大, a_1 与 a_2 、 b_1 与 b_2 无显著差异,回归直线方程 $y=-0.0008+0.0303x$, $-0.001 < a < 0.014$, $0.018 < b < 0.052$, $r=0.9999$ 符合《浙江省环境监测质量保证技术规范》^[3],标准曲线的线性回归较好。在曲线的线性范围内分析质控、样品,质控样品(203933)的相对误差 1.8% 小于 10%,即准确度达到规定的要求。样品(含铁磷化废水、浒山潮塘江水样)的相对偏差均小于 10%,精密度达到规定的要求,因此在 5 ℃时样品保存期可延长到 30 d。

2.1.2 20 ℃保存温度的实验结果与讨论

在 20℃温度下,总磷项目在各个保存时段的

20 ℃的环境下,实验在相同的保存期和相同的实验环境内进行。在一系列 50 ml 比色管中分别加入 0、0.50、1.00、3.00、5.00、10.00、15.00 ml 总磷标准使用液 (2.00 mg/l)、25 ml 质控 (浓度 0.425±0.021 mg/l)、25 ml 样品,分别在第一天、第十五天、第三十天制作标准曲线,分析样品。

2.1.1 在 5 ℃保存温度的实验结果与讨论

在 5℃温度下,总磷项目在各个保存时段的吸光度值见表 1;总磷标准曲线的斜率、截距、相关系数及质控、样品浓度值结果见表 2。

由表 1、表 2 可见,在三个时间段分析得出在

吸光度值见表 3;总磷标准曲线的斜率、截距、相关系数及质控、样品浓度值结果见表 4。

由表 3、表 4 可见,在三个时间段分析得出在标准物质加入量相同的情况下,保存期在 15 d 和 30 d 时吸光度值变化较大, $-0.001 < a_1 < 0.014$, $a_2 > 0.014$, $r_1=0.999$, $r_2=0.9983$, a_1 与 a_2 、 r_1 与 r_2 有显著差异, r_2 不符合《浙江省环境监测质量保证技术规范》,在曲线的线性范围内分析质控、样品,保质期在 30 d 时质控样品的相对误差 10.6% > 10%,样品(浒山潮塘江水样)相对偏差 29% > 10%。不符合技术规范要求,因此在 20℃时样品保存期至少可延长到 15 d。

2.2 采样容器对保存期的影响

表 3 20℃保存温度标准曲线、质控、样品相应的吸光度值

标准加入量/ μg	保存时间							质控 203933 25 ml	含铁磷化 废水 25 ml	浒山潮塘江 水样 25 ml	
	0	1.00	2.00	6.00	10.00	20.00	30.00				
吸光度值	1 天	0	0.027	0.061	0.183	0.301	0.602	0.910	0.314	0.455	0.079
	15 天	0	0.028	0.062	0.184	0.302	0.607	0.909	0.317	0.456	0.080
	30 天	0	0.033	0.068	0.206	0.343	0.706	0.962	0.320	0.510	0.062

表 4 20℃保存温度的标准曲线对应值和试验结果

	标准曲线对应值			试 验 结 果		
	截距(a)	斜率(b)	相关系数(r)	质控(0.425±0.021)/mg·L ⁻¹	含铁磷化废水/mg·L ⁻¹	浒山潮塘江水样/mg·L ⁻¹
1 天	-0.0 010	0.0 303	0.9 999	0.416	0.601	0.106
15 天	0	0.0 303	0.9 999	0.418	0.602	0.106
30 天	0.0 077	0.0 328	0.9 983	0.980	0.613	0.066

在相同的环境(5℃)下,把所采集的含铁磷化废水分别保存在玻璃瓶和聚乙烯瓶中,实验在相同的保存期和相同的实验环境内进行。在一系列 50 ml 比色管中分别加入 0、0.50、1.00、3.00、5.00、10.00、15.00 ml 总磷标准使用液(2.00 毫克/升)和 25 ml 质控(浓度 0.425±0.021 mg/l)、25 ml 水样(含铁磷化废水),并同时分析质控,制作标准曲

线,分析得出结果见表 5 和表 6。

2.2.1 5℃温度条件下,采样容器为硬质玻璃瓶时的保存期讨论

由表 5、表 6 可见,在三个时间段分析得出在标准物质加入量相同的情况下,1 d 与 30 d 比较,吸光度值最大相差 0.002,吸光度值波动不大。 a_1 与 a_2 、 b_1 与 b_2 无显著差异, $-0.001 < a < 0.014$, $0.018 < b <$

表 5 采样容器为硬质玻璃瓶

保存时间	标准加入量/ μg	0	1.00	2.00	6.00	10.00	20.00	30.00	质控 25 ml	水样
		吸光度值	1 天	0	0.028	0.061	0.188	0.301	0.611	0.919
	15 天	0	0.028	0.061	0.187	0.300	0.610	0.918	0.314	0.322
	30 天	0	0.028	0.060	0.186	0.301	0.609	0.917	0.315	0.321

表 6 5℃温度下,硬质玻璃瓶 标准曲线对应值和试验结果

	标准曲线对应值			试 验 结 果		
	截距(a)	斜率(b)	相关系数(r)	质控(0.425±0.021)/mg·L ⁻¹	水样/mg·L ⁻¹	
1 天	-0.0 008	0.0 305	0.9 999	0.413	0.423	
15 天	-0.0 16	0.0 305	0.9 999	0.409	0.419	
30 天	0.0 035	0.0 276	0.9 971	0.357	0.354	

0.052, $r=0.999$ 符合《浙江省环境监测质量保证技术规定》,标准曲线的线性回归较好。在曲线的线性范围内分析质控、样品,质控样品(203933)的相对误差小于 10%,水样的相对偏差均小于 10%,准确度、精密度达到规定的要求,因此用玻璃瓶保存样品保存期可延长到 30 d。

2.2.2 5℃温度条件下,采样容器为聚乙烯瓶时的保存期讨论

由表 7、表 8 可见,保存期在 15 d 和 30 天时吸光度值变化较大, $a_1 < 0.014$, $a_2 > 0.014$, $r_1 = 0.999$, $r_2 = 0.9971$, a_1 与 a_2 、 r_1 与 r_2 有显著差异, r_2 不符合《浙江省环境监测质量保证技术规定》,在曲

表 7 5℃温度下,采样容器为聚乙烯瓶

保存时间	标准加入量/ μg	0	1.00	2.00	6.00	10.00	20.00	30.00	质控 25ml	水样
		吸光度值	1 天	0	0.028	0.060	0.187	0.300	0.609	0.915
	15 天	0	0.027	0.058	0.187	0.298	0.607	0.913	0.310	0.318
	30 天	0	0.021	0.044	0.180	0.285	0.599	0.800	0.250	0.248

表 8 5℃温度下,聚乙烯瓶 标准曲线对应值和试验结果

	标准曲线对应值			试 验 结 果		
	截距(a)	斜率(b)	相关系数(r)	质控(0.425±0.021)/mg·L ⁻¹	水样/mg·L ⁻¹	
1 天	-0.0 008	0.0 305	0.9 999	0.413	0.423	
15 天	-0.0 016	0.0 305	0.9 999	0.409	0.419	
30 天	0.0 035	0.076	0.9 971	0.357	0.354	

制为辅,因此,PLC在污水处理厂中得到了越来越广泛的应用。

C#的特点^[5]:

(1)语法简洁:不允许直接操作内存,去掉了指针操作。

(2)彻底的面向对象设计。

(3)与Web紧密结合。C#支持绝大多数的Web标准,如HTML、XML、SOAP等。

(4)强大的安全机制。

(5)兼容性。因为C#遵循.NET的公共语言规范(CLS),从而保证能够与其他语言开发的组件兼容。

(6)灵活的处理版本技术。因为C#语言本身内置了版本控制功能,使得开发人员可以更容易地开发和维护。

(7)完善的错误、异常处理机制。

采用C#语言来编写上位软件,程序设计比较简单,利用C#丰富的组件库可以很好完成对串口数据的读写操作,提高了数据采集的效率。

4.2 主要功能

(1)数据采集:系统采集的数字量信号有:电气设备的手/自动信号、运行信号、各种故障信号、电源信号和设备启/停控制信号及工艺流程状态信号,如液位上、下限等。采集的模拟量信号主要有温度、压力、流量、浓度和浊度、溶解氧、pH值、电流等。对流量信号进行累积和定期清零处理。

(2)数据传输功能:将现场采集到的数据通过带屏蔽双绞线实时传递到控制中心。

(3)数据显示及分析功能^[6]:控制中心将获得各类信息及数据,经过分析、加工后直观地显示出来,为工艺运行的调整提供科学依据。

(上接第61页)

线的线性范围内分析质控、样品,保质期在30d时质控样品的相对误差 $16\% > 10\%$,水样(含铁磷化废水)相对偏差 $11.3\% > 10\%$,不符合技术要求,因此用聚乙烯瓶保存样品不易长时间保存,应在15d内完成。

3 结论

通过对总磷标准曲线试验和质控试验及实际样品测试,在实际监测过程中,若条件允许,将样

(4)数据处理功能:历史数据的存储、检索、查询及分析,系统可自动生成报表并打印。

(5)设备的控制功能。设计有顺序控制、联锁控制、故障联锁控制、生产过程控制的功能。根据污水处理工艺的要求,控制各处理单元的设备运转情况。

4.3 软件系统界面

系统按工艺流程系统分画面显示各流程的运行情况。通过动态、变色、闪烁的方式,实时显示出电气设备的运行工况和工艺信号的状态。并以数字和曲线的方式实时显示出各被测工艺参数的值。

5 小结

该系统通过PLC自动控制和C#编写的上位软件成功实现了污水处理厂数据的采集、保存和上传。运行过程中系统占用内存比较小,操作简单;系统能同时监测和采集29个参数,使整个污水处理厂生产运行更加方便。本系统自投入运行以来,设备工作状态良好,大大地减少了人员工作量,提高了能源和设备的利用率。

参考文献

- [1] 陈若珠,等.基于VB.NET的污水处理厂数据传输系统[J].工业仪表与自动化装置,2010(2),82.
- [2] 高素萍.城市污水处理厂的自动控制系统的设计与实现[J].计算机工程与设计,2003(5),73.
- [3] 陈金华.基于HDLC协议的RS485通信设备的研制[J].测控技术,2010(5),98.
- [4] PLC在城市污水处理厂中的应用[J].科技咨询,2010(16),69.
- [5] 王小科等.C#开发实战宝典[M].北京:清华大学出版社,2010.
- [6] 赵志领,等.天津市给水管网水质在线监测系统[J].中国给水排水,2008(12),101.

品存放在5℃的冷藏箱内,并且用玻璃瓶采样,水样总磷项目的保存期至少可延长至30d。

参考文献

- [1] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法[M].4版.北京:中国环境科学出版社,2002.
- [2] GB/T 11893-1989 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法.
- [3] 浙江省环境监测质量保证技术规范(第二版 试行)2010年1月.